

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinya INADA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: HIGH-ABSORBENT POLYVINYL ALCOHOL FIBERS AND NONWOVEN FABRIC COMPRISING THEM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-253447	August 30, 2002
Japan	2003-063203	March 10, 2003
Japan	2003-063204	March 10, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 30, 2002  
Application Number: Patent Application No. 2002-253447  
Applicant(s): Kuraray Co., Ltd.

July 24, 2003

Commissioner,  
Japan Patent Office  
Yasuo Imai

Certificate No. 2003-3058728

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   8 月 3 0 日  
Date of Application:

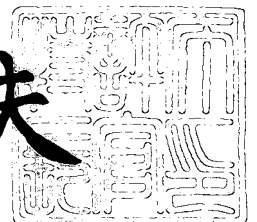
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 5 3 4 4 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 5 3 4 4 7 ]

出      願      人            株式会社クラレ  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 7 2 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01855BP00

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/14

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

    【氏名】 稲田 真也

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

    【氏名】 西山 正一

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 和久井 康明

    【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高吸水性ポリビニルアルコール系合成繊維

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性のポリビニルアルコール系ポリマーに架橋成分が導入されてなり、以下の条件を満足するポリビニルアルコール系合成繊維。

- (1) 吸水倍率が 10～100 倍であること、
- (2) 98℃沸騰水中における溶出率が 50%以下であること、
- (3) 融点が 220℃以下、融解熱が 100 J/g 以下であること、

【請求項 2】 水溶性のポリビニルアルコール系ポリマーに対し、ポリマー溶解工程から乾燥工程に至るまでのいずれかの工程において、架橋剤および／または架橋性ポリマーを触媒の存在下で原液溶媒あるいは抽出溶媒に溶解して繊維中に架橋成分を導入することを特徴とする請求項 1 記載のポリビニルアルコール系合成繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性に優れたポリビニルアルコール系合成繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、高吸水性繊維としては、ポリアクリル酸塩系が代表的に知られており、その特徴を生かして、衛生材料、医薬用雑品、電気機械材料、食品包装材料、農業用、土木建築用等幅広い用途展開がなされている。しかしながら、繊維自体の強度が弱いため、高吸水性繊維単独での使用が実質的に不可能であるばかりか加工性も乏しく、また価格が高いのが問題となっている。

【0003】

ポリビニルアルコール（以下、PVA と称す）系繊維は、PVA 分子中の水酸基同志が分子内及び分子間の水素結合を形成し、この結合が極めて強固であるため、分子内および分子間への水の浸入を妨げるため、常温水中ではほとんど形態

変化がみられず、かつほとんど吸水しないので、このPVA系繊維に高吸水性を付与すべく種々の検討がなされている。例えば特開平1-192815号公報には高吸水性樹脂とPVAとの混合紡糸が検討されており、 $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩に架橋導入した高吸水性ポリマーとPVAとの混合紡糸によりPVA系の高吸水性繊維が得られることが記載されている。しかしながら、特開平1-192815号公報に記載された製造方法は、PVAと単独では繊維化できない高吸水性ポリマーとのブレンドであるがゆえ、得られる繊維の強度は1cN/dtex未満と低く、さらに熱処理による架橋反応時間が長く、ランニングコストがかかる問題があった。

#### 【0004】

一方、例えば特開平3-014613号公報には、カルボン酸変性PVAを乾式紡糸することにより、吸水倍率が100倍以上のPVA系繊維が得られることが記載されているが、カルボン酸変性量が9～15モル%と多く、そのためコスト高となり、また繊維性能に劣るため、不織布などの繊維構造物を作製する場合、工程性に問題があった。さらに特開平7-189023号公報のように、自己架橋性PVAポリマーを紡糸したり、非自己架橋性PVA繊維に架橋を導入し、吸水化する例もあるが、吸水性能が1倍程度と低く、また触媒を使用しない為、架橋を導入する場合、架橋導入に長時間を要し、ランニングコストがかかるものであった。一方、従来の水溶性PVA系繊維において、PVAのケン化度が低いもの、あるいは親水性基が共重合されたものでは、常温水中で膨潤するものもあるが、その吸水倍率は10倍未満であり、高吸水性繊維とは言い難いものであった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記したように、高吸水性のPVA系繊維を得るにあたっては、吸水性能が不十分であったり、生産性の問題点があり、これらの問題点が解決された高吸水性のPVA系繊維の開発が望まれていた。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく本願発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、水溶性の PVA ポリマーに対して特別な工程を必要とせずに、通常の紡糸工程中において触媒の存在下で短時間に架橋成分を導入することにより、吸水性能が高いにもかかわらず不織布などの繊維構造物を得るために必要な繊維性能を有する高吸水性 PVA 系繊維が安価に得られることを見出した。

#### 【0007】

すなわち本発明は、水溶性の PVA 系ポリマーに架橋成分が導入されてなり、以下の条件を満足する PVA 系合成繊維である。

- (1) 吸水倍率が 10～100 倍であること、
- (2) 98℃沸騰水中における溶出率が 50%以下であること、
- (3) 融点が 220℃以下、融解熱が 100 J/g 以下であること、

また本発明は、好ましくは水溶性の PVA 系ポリマーに対し、ポリマー溶解工程から乾燥工程に至るまでのいずれかの工程において、架橋剤および／または架橋性ポリマーを触媒の存在下で原液溶媒あるいは抽出溶媒に溶解して繊維中に架橋成分を導入することを特徴とする上記の PVA 系合成繊維の製造方法に関する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

まず本発明において、繊維を構成するポリマーとしては水溶性の PVA 系ポリマーを用いる必要がある。本発明に用いられる水溶性 PVA 系ポリマーとしては、ビニルアルコールユニット以外のユニットが酢酸ビニルユニットからなる、いわゆる部分ケン化 PVA の場合、ケン化度は 96 モル%未満、すなわち酢酸ビニルユニットが 4 モル%以上が好ましい。しかし、ケン化度が 80 モル%以下では、得られる繊維間の膠着が大きく、また紡糸性も不調であり、好ましくない。

#### 【0009】

ビニルアルコールユニットと酢酸ビニルユニット以外のユニットを含有する、いわゆる変性 PVA 系ポリマーを使用する場合、変性ユニットが結晶化阻害効果の大きいユニットである場合には、0.5 モル%程度の変性の PVA 系ポリマーであっても本発明に好適に使用できる場合もあるが、一般的には 1 モル%以上、

特に2モル%以上変性したPVA系ポリマーを用いることが好ましい。変性PVA系ポリマーの場合、ケン化度は96モル%未満でなくとも、その結晶阻害効果のために常温水溶性が得られる。変性度、変性ユニットによっては、酢酸ビニルユニットが1モル%未満でも常温水溶性が得られるようなケン化度のものを使用すればよい。一方で、変性ユニットが20モル%を超えると結晶性の低下が顕著となり、繊維物性の低下が生じるばかりか、紡糸性も低下するため、好ましくない。

#### 【0010】

変性ユニットとしては、エチレン、アリルアルコール、イタコン酸、アクリル酸、ビニルアミン、無水マレイン酸とその開環物、スルホン酸含有ビニル化合物、ピバリン酸ビニルの如く炭素数が4以上の脂肪酸ビニルエステル、ビニルピロリドン、および上記イオン性基の一部または全量を中和した化合物などが例示できる。変性ユニットの導入法は共重合による方法でも、後反応による導入方法でもよい。また変性ユニットのポリマー鎖内での分布はランダムでもブロックでもグラフトでも特に限定はない。また該ポリマーの重合度は特に限定されないが、繊維の機械的性能、吸水性などの点からは重合度1000以上、特に1500以上とするのが好ましく、繊維の紡糸性などの点からは4000以下であるのが好ましい。

#### 【0011】

本発明の高吸水性PVA系繊維は、上記組成からなる水溶性のPVA系ポリマーに架橋成分が導入されることにより得られる。

本発明のPVA系繊維の吸水性能は吸水倍率として表されるが、吸水倍率は10～100倍の範囲であることが重要である。吸水倍率が10倍よりも低い場合、吸水性能が要求される用途に使用することが困難となる。一方、吸水倍率が100倍よりも高くなるような繊維を製造することは可能であるが、そのような繊維を製造した場合、繊維強度が低くなりすぎ、不織布などの繊維構造物を作製する場合、工程性に問題が生じる。好ましくは15～70倍の範囲であり、より好ましくは20～50倍の範囲である。

#### 【0012】



また本発明のPVA系繊維は98℃沸騰水中における溶出率は50%以下である必要がある。98℃沸騰水中における溶出率が50%を超えると、常温で吸水した場合においても溶出が多くなるため吸水倍率が低減し、また吸水した糸に膠着がみられるようになり、製品とした場合問題となる。好ましくは40%以下20%以上である。

#### 【0013】

さらに本発明のPVA系繊維は融解熱が100J/g以下、融点が220℃以下である必要がある。融解熱が100J/gよりも大きく、かつ融点が220℃よりも高い場合、繊維の結晶性が高く、すなわち水が侵入できる非晶部が少ないため本発明の吸水性能を有する繊維を得ることができない。好ましくは融解熱が70J/g以下40J/g以上、融点が210℃以下160℃以上である。

#### 【0014】

次に本発明のPVA系繊維の製造方法について説明する。

本発明においては水溶性のPVA系ポリマーを水あるいは有機溶剤に溶解した紡糸原液を用いて後述する方法で繊維を製造することにより、機械的性能および吸水性に優れた繊維を効率的に得ることができる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲であれば、紡糸原液中に上記以外の添加剤やポリマーが含まれていてもかまわない。紡糸原液を構成する溶媒としては例えば水や、DMSO、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒、グリセリン、エチレングリコールなどの多価アルコール類およびこれら溶媒とロダン塩、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛などの膨潤性金属塩の混合物、さらにはこれら溶媒どうしの混合物、あるいはこれら溶媒と水との混合物などが挙げられるが、この中では水やDMSOが低温溶解性、低毒性、低腐食性などの点で最も好適である。

#### 【0015】

紡糸原液中のポリマー濃度は組成、重合度、溶媒によって異なるが、8～40質量%の範囲であることが好ましい。紡糸原液の吐出時の液温は、紡糸原液がゲル化したり分解・着色しない範囲であり、具体的には50～150℃の範囲とすることが好ましい。

## 【0016】

かかる紡糸原液をノズルから吐出して湿式紡糸あるいは乾式紡糸を行えばよく、PVAポリマーに対して固化能を有する固化液に吐出すればよい。特に多ホールから紡糸原液を吐出する場合には、吐出時の繊維同士の膠着を防止する点から乾湿式紡糸法よりも湿式紡糸法の方が好ましい。なお、湿式紡糸法とは、紡糸口金から直接固化浴に紡糸原液を吐出する方法のことであり、一方乾湿式紡糸法とは、紡糸口金から一旦、空気や不活性ガス中に紡糸原液を吐出し、それから固化浴に導入する方法のことである。

## 【0017】

本発明において用いる固化浴は、原液溶媒が有機溶媒の場合と原液が水溶液の場合では異なる。有機溶媒を用いた原液の場合は、得られる繊維強度等の点から固化溶媒と原液溶媒からなる混合液が好ましく、固化溶媒としてはメタノール、エタノールなどのアルコール類や、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などのPVAポリマーに対して固化能を有する有機溶媒、特にメタノールとDMSOからなる有機溶媒が好ましく、かつ固化浴中での固化溶媒／原液溶媒の質量比が25／75～95／5、55／45～80／20である混合液が、工程性および溶剤回収の点で好ましい。また固化浴の温度は30℃以下が好ましく、特に均一な冷却ゲル化のためには20℃以下、より好ましくは15℃以下である。

一方、紡糸原液が水溶液の場合には、固化液を構成する固化溶媒としては、芒硝、塩化ナトリウム、炭酸ソーダなどの、PVA系ポリマーに対して固化能を有する無機塩類の水溶液が好適に挙げられる。本固化浴は当然酸性、アルカリ性であってもかまわない。

## 【0018】

次に固化された糸篠から紡糸原液の溶媒を抽出除去する。抽出の際に糸篠を湿延伸することが、乾燥時の繊維間膠着を抑制するうえでも、さらに得られる繊維の強度を高めるうえでも好ましい。湿延伸倍率としては2～6倍であることが好ましい。抽出は、通常は複数の抽出浴を通すことにより行われる。抽出浴としては、固化溶媒単独あるいは固化溶媒と原液溶媒の混合液が用いられ、また抽出浴の温度は0～50℃の範囲が採用される。

## 【0019】

次いで糸篠を乾燥してPVA系繊維を製造すればよいが、本発明において、原液溶解から乾燥工程に至るまでのいずれかの工程に、架橋剤、架橋性ポリマー、および触媒を、原液溶媒あるいは抽出溶媒に溶解して繊維中に架橋成分を導入することが好ましい。本発明に用いられる架橋剤は、架橋剤を効率的に繊維内部までに微分散させる点からは、原液溶媒、抽出溶媒に溶解可能な架橋剤を用いるのが好ましい。原液に添加する場合は、原液溶解時に溶解する物質と共に原液溶媒へ添加し溶解する。この場合、PVA系ポリマーを溶解する前に添加しても、PVA系ポリマーが溶解した後に添加してもよい。また、原液溶解中に架橋反応が起こらないように、失活剤を同時に仕込むことは何等問題ない。一方抽出溶媒に添加する場合は、原液溶媒の抽出完了後、乾燥工程の前の抽出浴に架橋剤を溶解し、繊維中に導入すればよい。この場合、抽出浴で繊維が抽出浴により膨潤していることが繊維中への均一分散の点から重要であり、そのためには抽出浴はメタノール等のアルコール類であることが好ましい。

## 【0020】

架橋剤は、PVA系ポリマーの水酸基と反応するものであれば特に限定されず、アルデヒド類、エポキシ類、カルボン酸類、イソシアネート類、シラノール類等が挙げられる。この中で反応性の観点から、グルタルアルデヒド、ノナンジアル、1, 1, 9, 9-テトラメトキシノナン、1, 1, 9, 9-ビス(エチレンジオキシ)ノナン、1, 1, 4, 4-テトラメトキシブタン、1, 1, 5, 5-テトラメトキシペンタン、ジメトキシテトラヒドロフランなどのジアルデヒドおよびこれらのジアセタールが好ましい。架橋剤の添加量は要求される吸水性能に応じて適宜設定すればよいが、1～20 g/lの範囲が好ましく、より好ましくは2～10 g/lの範囲である。これらの架橋剤は単独で用いる他、PVA系ポリマー、あるいは原液に添加する他のポリマーに変性されていてもよい。また、架橋剤と架橋触媒とを抽出浴中で共存させる場合においては、浴内での架橋剤同士の重合が懸念されることから、ジアセタールが好ましい。この場合、架橋剤中のアルデヒド部位はアセタール化されているため、架橋剤と架橋触媒が共存していても置換浴内での架橋剤同士の重合は起こらない。アルデヒドをアセタール

化して保護する保護基としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、及びエチレングリコール等のグリコール類が適当であるが、アルコール類やグリコール類等で保護する場合は後述するように乾燥および延伸、熱処理工程での架橋形成を目的とするため、熱により保護基が遊離しやすい方が架橋性が向上し、低温での架橋が可能となる。そのため、低分子量であるメタノールが好適に用いられるが、求める物性、繊維製造条件等により適宜選択し使用するのが好ましい。

#### 【0021】

このようにして繊維中に導入された架橋剤を、紡糸中または紡糸後に反応させることにより、本発明の高吸水性を有するPVA系繊維を製造することができる。

架橋成分のみを繊維中に含有させたものについては、延伸・熱処理後に酸処理を施すことが好ましい。また本発明の高吸水性繊維を製造する場合、酸性水中で架橋反応を行おうとした場合、繊維の溶解が生じて架橋反応が困難であるため、酸性の有機溶媒中で反応を行うことが好ましい。反応を十分行うためには、PVAをある程度膨潤させる必要があるため、使用する有機溶剤としてはメタノール、エタノール等のアルコール類が好ましい。一方、繊維化工程中に架橋を行う場合は、固化・抽出浴中に架橋触媒を溶解して繊維中に導入することで、乾燥、延伸および熱処理工程での熱により架橋を形成できる。架橋反応を行うに際し、その架橋触媒の種類及び添加量は適宜選択すればよい。架橋触媒については、架橋剤と同様に、抽出溶媒に可溶であることが好ましい。また触媒の種類については、有機酸（カルボン酸類、スルホン酸類等）、無機酸（硫酸、塩酸等）に関わらず架橋可能であるが、装置の腐食性を鑑みると、強酸である無機酸よりも弱酸である有機酸の方が好ましい。しかしながら、酸の解離係数が低すぎても架橋形成に必要な添加量が多くなり、コストアップとなり好ましくない。好適に用いられる有機酸としては、マレイン酸、クエン酸等の有機カルボン酸系、p-トルエンスルホン酸等に挙げられる有機スルホン酸系が好ましい。また架橋触媒の添加量は好ましくは5～50 g/l、より好ましくは10～30 g/lの範囲である。

#### 【0022】

さらに、置換浴中でPVA系繊維に親水性基を導入することが可能である。親

水性基を有し、かつPVA系繊維の水酸基と反応し得る官能基を有する化合物を反応させることによりアセタール結合、エーテル結合、エステル結合などを介して親水性基を導入する方法が挙げられる。このような化合物は種々知られているが、PVA系繊維中の水酸基との反応率の点から、PVA系繊維にアセタール結合を介して親水性基を導入することができる化合物が好ましい。かかる化合物としては、例えばo-カルボキシベンズアルデヒド、p-カルボキシベンズアルデヒド等のアルデヒド基を有するカルボン酸、o-ベンズアルデヒドスルホン酸、o, p-ベンズアルデヒドジスルホン酸、7-ホルミル-1-ヘプタンスルホン酸エチレンアセタール等のアセタール基を有するスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩などを挙げることができるが、親水性の点から、アルデヒド基を有するスルホン酸、アセタール基を有するスルホン酸および／またはそれらのアルカリ金属塩が好ましい。これらの化合物を、上述した架橋剤および酸触媒とともに置換浴に含浸後、乾燥・延伸・熱処理工程での熱により反応させることにより、PVA系繊維中にアセタール結合を介して親水性基を導入することができる。これらの化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。さらに、上記親水基を含有した架橋剤を使用することにより、架橋と親水化を同時に行うことももちろん可能である。PVA系ポリマーに親水性基を導入する場合、上記のいずれかの方法による場合にも、親水性基を有する化合物の導入量は、PVA系重合体の紡糸性、PVA系繊維の融点に影響を及ぼさない範囲内で変化させることが可能であり、0.01～20モル%の範囲であることが好ましく、0.5～15モル%の範囲であることがより好ましい。

### 【0023】

抽出工程および置換工程を経た後、乾燥工程に糸篠を導く。架橋成分と架橋触媒両方が乾燥工程までに付与された場合においては、乾燥工程及び乾燥工程後の延伸・熱処理工程にて架橋が形成されるのである。このとき、必要に応じて油剤などを付与して乾燥すればよい。乾燥温度は210℃以下とするのが好ましく、特に乾燥初期は160℃以下の低温で乾燥し、乾燥後半は高温で乾燥する多段乾燥が好ましい。さらに乾熱延伸および必要に応じて乾熱収縮を施し、PVA分子鎖を配向・結晶化させ、繊維の強度や耐水性・耐熱性を高めるのが好ましい。織

維の機械的性能を高めるためには、150～250℃の温度条件下で、全延伸倍率3倍以上、特に5倍以上となるような乾熱延伸を行うのが好ましい。全延伸倍率3倍以上とすることにより、強度1.5～4.0 cN/dtex、さらに全延伸倍率を5倍以上とすることにより強度4 cN/dtex以上の繊維を得ることが可能となる。なお本発明でいう全延伸倍率とは、湿熱延伸倍率と乾熱延伸倍率との積で表される倍率である。

#### 【0024】

本発明により得られる繊維の繊度は特に限定されず、例えば0.1～10000 dtex、好ましくは1～1000 dtexの繊維が広く使用できる。繊維の繊度はノズル径や延伸倍率により適宜調整すればよい。

#### 【0025】

本発明の吸水性PVA系繊維は、例えばカットファイバー、フィラメント、紡績糸、紐状物、ロープ、フィブリル等の形態で使用可能である。また該繊維を用いて布帛、例えば不織布、織編物等にしてもかまわない。もちろん、他の繊維と併用してもよく、例えばパルプ、綿等の天然繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリアミド繊維（ナイロン、アラミド等）、非吸水性のPVA系繊維等の合成繊維等と併用して布帛等の繊維構造物にしてもかまわない。また必要に応じて、本発明の繊維構造物を他の素材、例えばフィルム、金属、樹脂等と複合することもできる。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は本実施例により何等限定されるものではない。なお本発明において、繊維の吸水倍率、溶出率、強度、融点および融解熱は以下の方法により求められたものを示す。

#### 【0027】

[吸水倍率 倍]

繊維約0.25 gを精秤（A）し、30℃の水100 cc中に10分間浸漬する。その後、14メッシュのふるい上で濾過し、そのまま5分間放置後、質量を測定（B）する。一方で、同繊維の水分率（C）を測定しておく。

吸水倍率は下記式により算出する。

$$\text{吸水倍率 (倍)} = [B - \{A \times (100 - C) / 100\}] / \{A \times (100 - C) / 100\}$$

【0028】

[溶出率 %]

繊維約 0.5 g を精秤 (A) し、98℃の沸騰蒸留水 100 cc 中に 30 分間浸漬する。その後、濾紙で濾過し、遠心脱水後 105℃×8 時間熱風乾燥機中で乾燥し、乾燥後の繊維質量 (B) を算出する。一方で、同繊維の水分率 (C) を測定しておく。98℃沸騰水中における溶出率は下記式により算出する。

$$\text{溶出率 (\%)} = [\{A \times (100 - C) / 100\} - B] \times 100 / \{A \times (100 - C) / 100\}$$

【0029】

[繊維強度 cN/dtex]

JIS L1013 に準拠して測定した。

【0030】

[繊維の融点 °C、繊維の融解熱 J/g]

ティ・エイ・インスツルメント社製 DSC (コントローラー; TA5000、モジュール; 2010 DSC) を使用し、昇温速度 20℃/分、窒素気流下にて測定した。融解ピーク点を融点 (°C) とし、また融解ピーク面積より融解熱 (J/g) を算出した。

【0031】

[実施例 1]

(1) 繊維原料として重合度 1750、ケン化度 97 モル%、無水マレイン酸 2 モル% 共重合された PVA を DMSO 溶液中に投入し、90℃で 10 時間窒素気流下にて 240 rpm で攪拌溶解し、ポリマー濃度 20 質量% の紡糸原液を得た。得られた 90℃の紡糸原液を孔数 15000 ホール、孔径 0.16 mm の紡糸口金を通して、メタノール/DMSO の質量比が 70/30、温度が 10℃の固化浴中に湿式紡糸した。ついで、25℃のメタノールからなる抽出液で DMSO を抽出しながら 3.0 倍の湿延伸を行った。

(2) その後架橋剤としてジメトキシテトラヒドロフランを 3 g/l、及び酸触媒としてマレイン酸を 20 g/l 溶解した置換浴に浸漬した後、窒素雰囲気下で 150℃、8 分間乾燥し、その後 170℃で 2.0 倍乾熱延伸を行って、繊度 8.5 万 d t e x、強度 4.5 c N/d t e x の P V A 系繊維を得た。該繊維の性能を表 1 に示す。

#### 【0032】

##### [実施例 2]

繊維原料として、重合度 1750、ケン化度 88 モル%の P V A を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で紡糸し、繊度 8.5 万 d t e x、強度 4.1 c N/d t e x の P V A 系繊維を得た。該繊維の性能を表 1 に示す。

#### 【0033】

##### [実施例 3]

繊維原料として重合度 1750、ケン化度 98 モル%、イタコン酸 1 m o l % 共重合された P V A を、予めグルタルアルデヒドが 2 g/l 添加された水中に投入し、90℃、10 時間、240 r p m で攪拌溶解し、ポリマー濃度 15 質量%の紡糸原液を得た。得られた 90℃の紡糸原液を、孔数 15000 ホール、孔径 0.16 mm の紡糸口金を通して、飽和芒硝水溶液からなる酸性凝固浴中に紡出し、凝固および架橋を行った。さらに、得られた糸篠をローラードラフト 3.0 倍で湿熱延伸した後水洗し、さらに 130℃にて乾燥した後、170℃にて延伸倍率 2.0 倍の乾熱延伸を行って、繊度 8.5 万 d t e x、強度 3.1 c N/d t e x の P V A 系繊維を得た。該繊維の性能を表 1 に示す。

#### 【0034】

##### [比較例 1]

実施例 1 において、架橋剤のジメトキシテトラヒドロフラン及び酸触媒のマレイン酸を使用しない以外は実施例 1 と同様の方法で紡糸し、繊度 8.5 万 d t e x、強度 4.5 c N/d t e x の P V A 系繊維を得た。該繊維の性能を表 1 に示すが、該繊維は 30℃水中でほとんど完全に溶解し、吸水性繊維と呼べるものではなかった。

#### 【0035】



## [比較例 2]

(1) 繊維原料として重合度 1750、ケン化度 99.9 モル%の PVA を DMSO 溶液中に投入し、90℃、10 時間、窒素気流下 240 rpm で攪拌溶解し、ポリマー濃度 20 質量%の紡糸原液を得た。得られた 90℃の紡糸原液を、孔数 20000 ホール、孔径 0.1 mm の紡糸口金を通して、温度 12℃の、メタノール/DMSO の質量比が 65/35 の固化浴中に湿式紡糸した。次いで、常温のメタノールからなる抽出液で DMSO を抽出しながら 3.5 倍の湿延伸を施した。

(2) その後、架橋剤としてジメトキシテトラヒドロフランを 40 g/l 溶解した置換浴を通過させた後、窒素雰囲気下で 150℃、5 分間乾燥し、その後 230℃で延伸倍率 4.4 倍の乾熱延伸を施した。その後、硫酸 80 g/l の水溶液中で 75℃、30 分間浸漬処理を行った後、洗浄・乾燥を行い、繊度 6.6 万 dtex、強度 11.2 cN/dtex の PVA 系繊維を得た。該繊維の性能を表 1 に示す。該繊維は耐湿熱性に富み、溶出は全くないものではあるがほとんど吸水せず、本発明の目的とする吸水性繊維とは程遠いものであった。

## 【0036】

【表 1】

	繊維強度 (cN/dtex)	吸水倍率 (倍)	溶出率 (%)	融点 (℃)	融解熱 (J/g)
実施例 1	4.5	40.2	24.2	209	62
実施例 2	4.1	20.1	22.3	202	54
実施例 3	3.1	19.6	25.3	212	66
比較例 1	4.5	測定不能 (ほぼ溶解)	100	183	49
比較例 2	11.2	2.8	1.5	242	117

## 【0037】

## 【発明の効果】

本発明は、水溶性の PVA 系ポリマーに対し、ポリマー溶解工程から乾燥工程に至るまでのいずれかの工程において架橋成分を導入することにより、吸水性能が高いにもかかわらず不織布などの繊維構造物を得るために必要な繊維強度を有する高吸水性の PVA 系繊維を安価に得ることが可能となる。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 吸水性能が高いにもかかわらず不織布などの繊維構造物を得るために必要な繊維性能を有する高吸水性 P V A 系繊維を安価に提供する。

**【解決手段】** 水溶性のポリビニルアルコール系ポリマーに架橋成分が導入されており、以下の条件を満足するポリビニルアルコール系合成繊維。

- (1) 吸水倍率が 1 0 ～ 1 0 0 倍であること、
- (2) 9 8 ℃沸騰水中における溶出率が 5 0 % 以下であること、
- (3) 融点が 2 2 0 ℃以下、融解熱が 1 0 0 J / g 以下であること、

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 2 - 2 5 3 4 4 7

### 出願人履歷情報

識別番号

```
[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5]
```

1. 变更年月日

1990年 8月 9日

[变更理由]

新規登録

住所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ

## 2. 變更年月日

2003年 4月22日

[变更理由]

名称变更

住所変更

住所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ